

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05065370 A**

(43) Date of publication of application: **19.03.93**

(51) Int. Cl

C08L 21/00
B60C 1/00
C08K 3/06
C08K 5/56
D07B 1/06
// B60C 9/04

(21) Application number: **03229260**

(22) Date of filing: **10.09.91**

(71) Applicant: **BRIDGESTONE CORP**

(72) Inventor: **AOYAMA HIDEKI**

(54) **TIRE**

(57) Abstract:

PURPOSE: To find out the kinds of adhesion promoter which can improve the initial adhesive power and the moisture- and heat-resistant adhesiveness and can shorten the vulcanizing time in the process for manufacturing tires and a specified plating composition corresponding thereto, and to provide a tire made by using a rubber composition consisting of a combination of the adhesion promoters with a desirable crosslinking system.

CONSTITUTION: A tire is formed in such a manner that steel cords plated with a composition having a copper/zinc ratio of (60:40) to (65:35) are covered with rubber composition made by mixing 100 pts.wt. of at least one rubber component selected from among natural rubber, polyisoprene rubber, polybutadiene rubber and a styrene/butadiene copolymer rubber, 0.1-0.6 pt.wt., in terms of cobalt metal, of at least one cobalt acetylacetonate, and 3-8 pts.wt. sulfur.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-65370

(43)公開日 平成5年(1993)3月19日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 21/00	K D V	8016-4 J		
B 6 0 C 1/00		C 8408-3D		
C 0 8 K 3/06	K C U	7167-4 J		
5/56				
D 0 7 B 1/06	A	7199-3B		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-229260

(22)出願日 平成3年(1991)9月10日

(71)出願人 000005278

株式会社ブリヂストン

東京都中央区京橋1丁目10番1号

(72)発明者 青山 秀樹

埼玉県新座市本多1-12-6

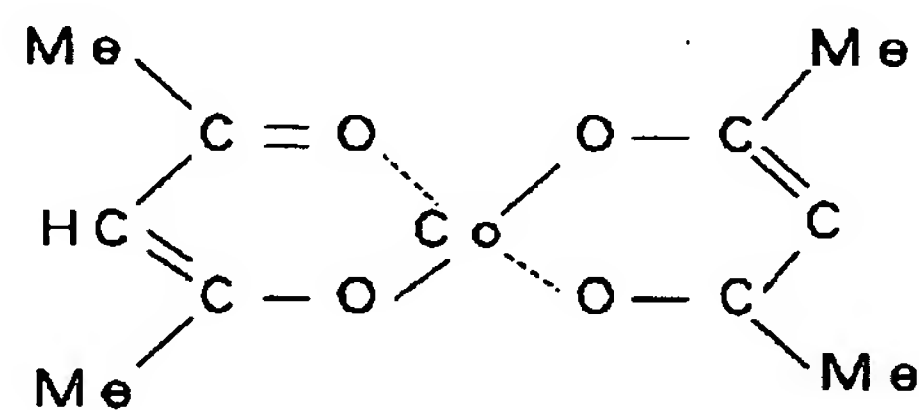
(74)代理人 弁理士 有我 軍一郎

(54)【発明の名称】 タイヤ

(57)【要約】

【目的】 本発明は、タイヤに関し、タイヤの製造工程における初期接着力および耐湿熱接着性をさらに向上させ、かつ加硫時間の短縮を可能にする接着プロモーターの種類および対応する特定のメッキ組成を明らかにすることを第1目的とし、また、これらと好ましい加橋系の組み合わせからなるゴム組成物を用いたタイヤを提供することを第2目的とする。

【構成】 天然ゴム、ポリイソプレンゴム、ポリブタジエンゴムおよびスチレン・ブタジエン共重合ゴムよりなる群より選ばれた少なくとも1種のゴム成分100重量部に対して、アセチルアセトンコバルト類のうち少なくとも1種をコバルト金属分として0.1～0.6重量部、硫黄を3～8重量部を配合してなるゴム組成物により、コードのメッキ組成の銅/亜鉛の比率が60/40～65/35を有するスチールコードを被覆するように構成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】天然ゴム、ポリイソプレンゴム、ポリブタジエンゴムおよびスチレン・ブタジエン共重合ゴムよりなる群より選ばれた少なくとも1種のゴム成分100重量部に対して、アセチルアセトンコバルト類のうち少なくとも1種をコバルト金属分として0.1～0.6重量部および硫黄を3～8重量部を配合してなるゴム組成物により、コードのメッキ組成の銅／亜鉛の比率が60/40～65/35を有するスチールコードを被覆することを特徴とするタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、タイヤ、例えば、スチールベルトラジアルタイヤの製造工程における加硫時間短縮を可能にしたタイヤに関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、スチールコードにより補強されたタイヤにおいては、走行時に発生する熱により、また場合によっては高湿度下の熱により、ゴムとスチールコードとの接着力の低下を引き起こし、タイヤ故障の原因となる。また、近年、製造工程の合理化、省エネルギーの面からは短時間加硫が重要となるため、スチールコードとゴムとの接着に用いられる接着プロモーターには耐熱接着性および耐湿熱接着性のみならず、初期接着強度を著しく高めることがさらに要求されるようになってきている。

【0003】従来、初期接着性が高く加硫時間短縮に適するプロモーターとして、特開平1-118549号公報および特開平1-158058号公報にコバルトオキシケトン錯体が提案されている。この、コバルトオキシケトン錯体の配合は初期接着、耐熱接着を改善するのに効果的である。また、初期接着、耐熱接着、耐湿熱接着を両立させる手法として、特開平1-118547号公報に記載されコバルトオキシケトン錯体とビスマレイミド化合物の併用が推奨されている。

【0004】また、従来、重荷重用スチールラジアルタイヤにおいて、加硫時間の短縮を実施するには、加硫温度を上げるか、タイヤの加硫速度を早くするか等の2つの方法がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような従来技術のタイヤにあっては、加硫温度を上げることにより、加硫時間の短縮をすると、タイヤの耐久性が低下するという問題点を生ずる。また、加硫温度をそのまま、加硫速度を早くして加硫短縮を行うと、ベルト用のゴムとスチールコードの接着に問題点が生じる。

【0006】また、加硫時間の短縮と、前述の製造時の初期接着、耐熱接着、耐湿熱接着の各種条件での接着性をともに両立させるものとして、前述の特開平1-11

8547号公報等に記載のものが開示されているが、これでは不十分である。特に、ベルトエンドゴムの加硫温度が小型タイヤ対比低い大型タイヤに適用するには、初期接着性と耐湿熱接着性のバランスを取る新たな手法の開発が必要とされている。

【0007】本発明は、このような従来技術を背景になされたものであり、タイヤの製造工程における初期接着力および耐湿熱接着性をさらに向上させ、かつ加硫時間の短縮を可能にする接着プロモーターの種類および対応するスチールコードの特定のメッキ組成を明らかにすることを第1目的とし、また、これらと好ましい加橋系の組み合わせからなるゴム組成物を用いたタイヤを提供することを第2目的とする。

【0008】

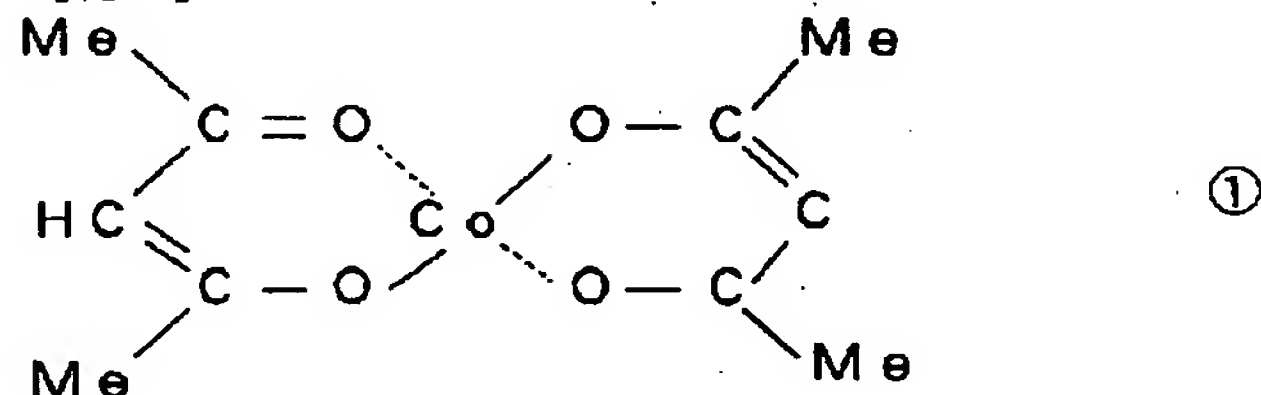
【課題を解決するための手段】本発明者は、大型タイヤの加硫速度を増し加硫時間を短縮するため、従来の接着プロモーター技術において、ゴムとコードの接着力支配要因のひとつであるメッキ組成との相互作用に着目し、検討を進め、さらに種々研究を重ねて本結論に到達した。

【0009】本発明は、天然ゴム、ポリイソプレンゴム、ポリブタジエンゴムおよびスチレン・ブタジエン共重合ゴムよりなる群より選ばれた少なくとも1種のゴム成分100重量部に対して、アセチルアセトンコバルト類のうち少なくとも1種をコバルト金属分として0.1～0.6重量部、硫黄を3～8重量部を配合してなるゴム組成物により、コードのメッキ組成の銅／亜鉛の比率が60/40～65/35を有するスチールコードを被覆することを特徴としている。

【0010】ここに、アセチルアセトンコバルト類とは次の一般式①、化学式②、一般式③

【0011】

【化1】



【0012】で示されアセチルアセトン第1コバルト、(①式中Meはメチル基である。)

【0013】

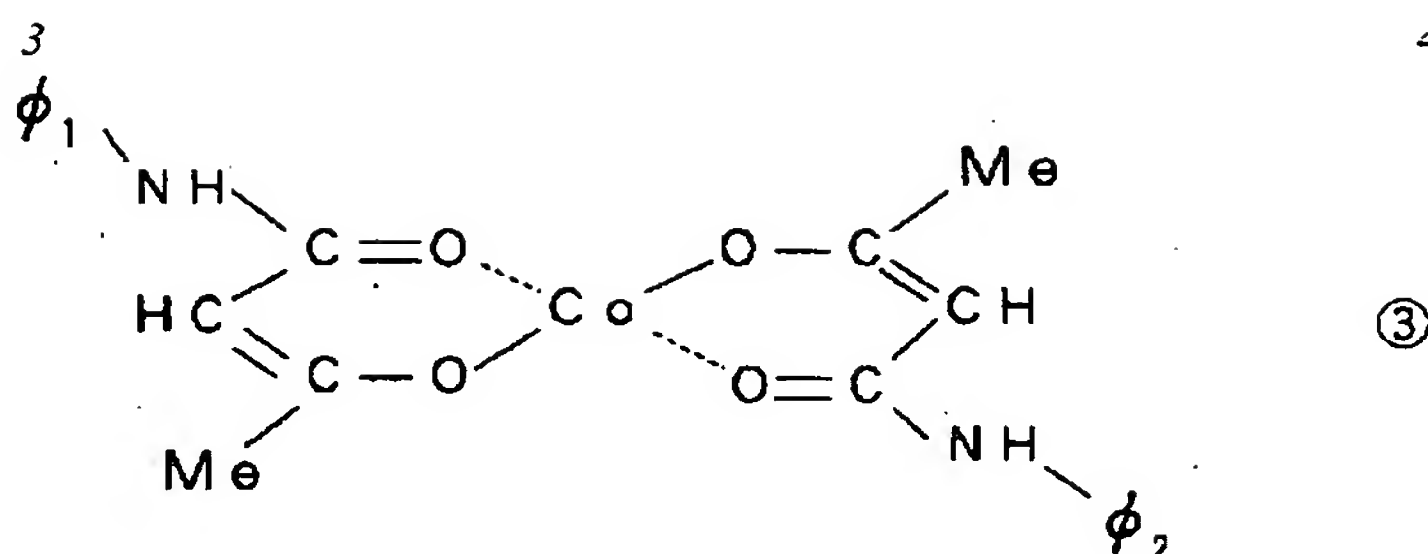
【化2】



【0014】で示されるアセチルアセトン第2コバルト等、

【0015】

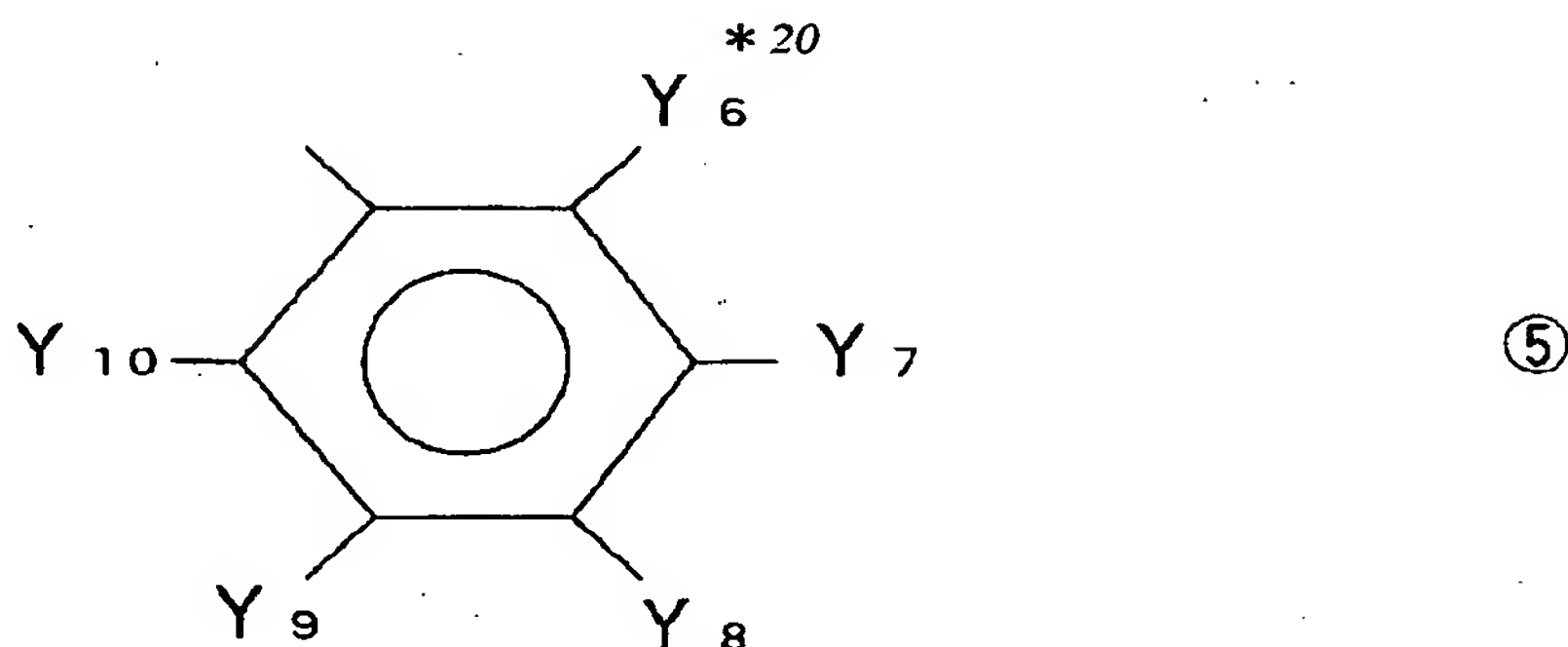
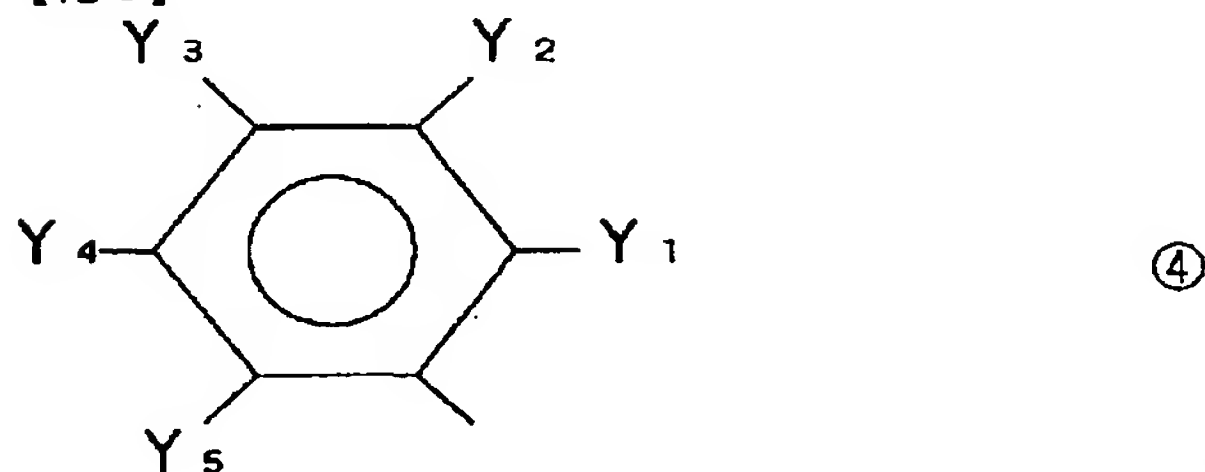
【化3】



【0016】で示されるアミノアセチルアセトンコバルト、(③式中Meはメチル基、 ϕ_1 および ϕ_2 はそれぞれ下記一般式④、⑤

【0017】

【化4】



【0019】を示し、④、⑤式中のY₁～Y₁₀は同一もしくは異なっており、水素原子、C₁～C₁₀アルキル基、C₅～C₁₂シクロアルキル基、C₄～C₁₄アリール基、C₆～C₁₄アリール-C₁～C₄アルキル基、C₁～C₁₀アルコキシ基、C₅～C₁₂シクロアルコキシ基、C₆～C₁₄アリールオキシ基、C₄～C₁₄アリール-C₁～C₄アルコキシ基、ハロゲン原子、または1個以上の二重結合を有するC₂～C₁₆(炭化水素基を示す)のいずれかで表わされたものの1種である。

【0020】本発明のゴム組成物は、前述のゴム群より選ばれたゴム、アセチルアセトンコバルト類、硫黄の外に加硫促進剤が用いられる。加硫促進剤は各種のものが用いられるが、中でもスルフェンアミド系のものが好んで用いられる。スルフェンアミド系の促進剤の中でも、比較的加硫速度が速い促進剤CZ(N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド)や促進剤NS(N-ターシャリーブチル-2-ベンゾチオゾリルスルフェンアミド)、促進剤NOBS(Nオキシジエチレン-2-ベンゾチアゾール)、促進剤DS(2-(チモルフォリノジチオ)ベンゾチアゾール)、促進剤DB

M(2-(2,4-ジニトロフェニル)メルカプト-ベンゾチアゾール)、促進剤ノクセラー64(NN'-ジエチルチオカルバモイル-2-ベンゾチアゾール)が、加硫速度とスチールコードとの接着速度とのバランスが取り易く好ましい。必要に応じこれらスルフェンアミド系促進剤と他の促進剤、例えばDM(ジベンゾチアジルスルフィド)等のチアゾール系促進剤、あるいは促進剤TT(テトラメチルチウラムジスルフィド)やTS(テトラメチルチウラムモノスルフィド)等のチウラム系促進剤と併用することにより、接着速度の調整が取れる。

【0021】加硫速度の遅い促進剤DZ(N,N'-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド)を用いる時は、促進剤NS又は促進剤DM等と併用して、加硫速度を速くすることにより加硫短縮と接着の両立が図れる。なお、本発明のゴム組成物中には、上記ゴム、アセチルアセトンコバルト類、加硫促進剤、硫黄の外に、目的に応じて各種の配合剤が含有されてもよい。他の配合剤としては、カーボンブラック、シリカ、炭酸カルシウム等の補強剤や、充填剤、アロマオイル等

の軟化剤、加硫促進剤、老化防止剤等の通常ゴム工業で使用される配合剤を適宜必要に応じて通常の配合量の範囲内で配合することができる。

【0022】

【作用】本発明では、ゴム成分100重量部に対して、コバルトの金属重量として、0.1~0.6重量部配合するが、この量は0.1重量部未満では、効果が小さ過ぎ、又0.6重量部を超えては、老化後のゴム物性が低下するため好ましくない。また、硫黄に関しても3重量部未満では、銅-硫黄-ゴムの結合が生成しにくいため、接着が悪くなり、8重量部を超えては、老化後のゴム物性が低下するため好ましくない。

【0023】また、スチールコードのメッキに関して、非常に重要であり、銅・亜鉛の比率のうち銅が60未満では、ゴムとの接着が遅くなり接着に問題が生じ、また、65を超えると水分が多い時例えば、夏場等の接着に問題が生じるため銅・亜鉛の比率を65/35~60/40に規制したスチールコードを用いる必要がある。このような本発明のゴム組成物は、前述のメッキ組成を有するスチールコードを用いたタイヤのスチールベルト、スチールブレーカー、スチールカーカスプライ、ワイヤチューブ、ワイヤフリッパー、ビードワイヤ等のコーティングゴム組成物に好適である。

【0024】

【実施例】以下、本発明の実施例および比較例により詳細に説明する。

実施例1~10、比較例1~3

天然ゴム（NRと略記する）、ポリイソプレンゴム（IRと略記する）、ポリブタジエンゴム（BRと略記する）およびスチレン・ブタジエン共重合ゴム（SBRと略記する）よりなる群より選ばれた少なくとも1種のゴム成分、例えば実施例1では、表1に示すように、天然ゴム80重量部、ポリブタジエンゴム20重量部、HAFカーボンブラック（HAFと略記する）60重量部、亜鉛華（ZnOと略記する）8重量部、老防6c1重量部と、コバルト種（AAC-Co）のコバルト金属重量として0.2重量部、加硫促進剤として促進剤NS1.3重量部、硫黄6.0重量部をバンバリーミキサーにより混練することによりゴム組成物を調整した。一方、スチールコードのメッキ比率Cu/Znは、実施例1では65/35のものを準備した。得られたゴム組成物について、加硫速度およびスチールコードとの初期接着性および耐湿熱接着性

を評価した。得られた結果を表に併記する。

【0025】実施例2~実施例10および比較例1~比較例3についても表1に示す配合剤を用い、実施例1の場合と同様にして調整した。また、スチールコードのメッキ比率Cu/Znも実施例1の場合と同様に準備した。そして、得られたゴム組成物について、実施例1の場合と同様に加硫速度、初期接着性、および耐湿熱接着性につき評価し表1に併記した。

【0026】なお、メッキ比率の測定および、加硫速度、初期接着性および耐湿熱接着性の評価は次のようにして行った。

メッキ比率の測定

フィリップス社製PW1404型蛍光X線試験機により、原子吸光用標準溶液を用いた検量線法で実施した。

【0027】加硫速度

加硫速度t0.9は日本合成ゴム社製キュラストメーターを用いて温度155℃±1℃で測定した加硫トルクカーブの最大トルク値の90%を得るに要する時間である。

初期接着性

表面真鍮メッキしたスチールコード1×3×0.20mm+6×0.36mmを未加硫ゴムに埋設したスチールコード-ゴム複合体を、145℃×16分間加硫後、JIS K 6301剥離試験に準じて、スチールコードと埋設ゴム層間の剥離試験を行い、コード上に残ったゴム付着量により接着性を評価した。コードがゴムに被覆されている状態すなわち、ゴム付の状態を目視にて百分率で測定し、後述の5点法により評価した。

【0028】耐湿熱接着性

初期接着試験に用いたと同様のスチールコード-ゴム複合体を80℃×95%湿度の恒温恒湿槽に7日間放置した後、初期接着性と同様にゴム付の状態を5点法により評価した。表1中、5はゴム付100~80%、4はゴム付80~60%、3はゴム付60~40%、2はゴム付40~20%、1はゴム付20%以下のものである。

【0029】また、表1中の配合剤の略号は、前記の略記および次の化合物を示す。ナフテン酸Coはナフテン酸コバルト、AAC-Coはアセチルアセトンコバルト、3A-Coはアミノアセチルアセトンコバルトである。

【0030】

【表1】

(配合剤)	比較例										実施例									
	1	2	3	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5	6	7
NR	100	80	80	80	100	100	100	80	80	80	80	80	80	100	100	100	100	80	80	80
BR	0	20	20	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SBR	0	0	0	0	0	0	0	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
HAF	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
ZnO	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
老防6C	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
コバルト種	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
コバルト金属重量	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
加硫促進剤種	DZ	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS
加硫促進剤量	1.0	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
硫黄	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
(メッキ比率)	65/35	50/50	75/25	65/35	65/35	65/35	60/40	60/40	60/40	60/40	60/40	60/40	60/40	65/35	65/35	65/35	65/35	65/35	65/35	65/35
スチールコードのメッキ比率	65/35	50/50	75/25	65/35	65/35	65/35	60/40	60/40	60/40	60/40	60/40	60/40	60/40	65/35	65/35	65/35	65/35	65/35	65/35	65/35
Cu/Zn	13.8	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.0	7.8	8.4	6.8	6.9	6.7	5.2	13.8	7.2	7.2	7.0	7.8	8.4	6.8
(試験結果)	2	2	4	5	5	5	4	4	4	5	5	5	5	2	2	4	4	4	4	5
加硫速度 (10.9)	2	2	4	5	5	5	4	4	4	5	5	5	5	2	2	4	4	4	4	5
初期接着 (ゴム付)	3	2	2	5	4	5	4	4	4	5	5	5	5	3	2	2	2	2	2	5
耐湿熱接着 (ゴム付)	3	2	2	5	4	5	4	4	4	5	5	5	5	3	2	2	2	2	2	5

【0031】表1の実施例1～7から明らかなように、アセチルアセトンコバルト類の1種を配合し、硫黄および促進剤NSを好適に配合した加橋系を有するゴム組成物により、コードのメッキ組成の銅／亜鉛の比率が60/40～65/35のスチールコードを被覆した場合、加硫速度が向上し、加硫時間が短縮でき、かつ、初期接着性および耐湿熱接着性が大幅に向上できる。

【0032】また、表1の実施例8～10から明らかなように、上記においてさらに加橋系を好適に組合わせることによっても、上記と同様に加硫時間の短縮ができ、初

期接着性および耐湿熱接着性が大幅に向上できる前述の実施例1～10のゴム組成物およびスチールコードを用いて通常と同様にタイヤを成形し、加硫した結果、タイヤ製造工程における初期接着力および耐湿熱接着性を大幅に向上でき、かつ、加硫時間を大幅に短縮できた。また、タイヤの耐久性も十分であった。

【0033】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、接着プロモーターとしてアセチルアセトンコバルト類を特定量配合したゴム組成物により、特定のメッキ組成を

有するスチールコードを被覆することにより、タイヤの製造工程における初期接着力および耐湿熱接着性を向上するとともに好適なバランスがとれ、かつ加硫時間の短

縮ができ、また、加橋系を好適に組合わせることにより、上記と同様に加硫時間の短縮ができ、初期接着性および耐湿熱接着性が大幅に向上できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵
// B 6 0 C 9/04

識別記号 庁内整理番号
D 8408-3D

F I

技術表示箇所